

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-107690

(P2002-107690A)

(43) 公開日 平成14年4月10日 (2002.4.10)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	マークコード [*] (参考)
G 02 F 1/13	5 0 5	G 02 F 1/13	5 0 5 2 H 0 8 8
1/1333		1/1333	2 H 0 8 9
1/1334		1/1334	
1/1347		1/1347	

審査請求 未請求 請求項の数9 O.L. (全9頁)

(21) 出願番号 特願2000-296511(P2000-296511)

(22) 出願日 平成12年9月28日 (2000.9.28)

特許法第30条第1項適用申請有り

(出願人による申告) 国等の委託研究の成果に係る特許出願 (平成10年度新エネルギー・産業技術総合開発機構「電子デバイス基盤技術開発事業 (縮小X線露光プロセス技術とアクティブ反射構造形成技術)」技術開発委託研究、産業活力再生特別措置法第30条の適用を受けるもの)

(71) 出願人 000002886

大日本インキ化学工業株式会社
東京都板橋区坂下3丁目35番58号

(72) 発明者 丸山 和則

千葉県千葉市中央区千葉寺町869-3-605

(72) 発明者 相澤 政男

埼玉県蓮田市綾瀬8-2

(74) 代理人 100088764

弁理士 高橋 勝利

F ターム(参考) 2H088 EA44 EA49

2H089 HA04 HA07 HA32 JA04 JA05

KA04 KA08 KA20 QA16 SA02

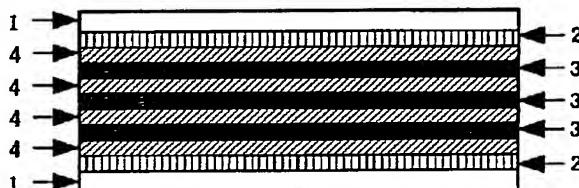
TA02 UA09

(54) 【発明の名称】 光学素子及びその製造方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 電界を印加することにより、反射度合や反射の有無を可逆的に制御することができ、可視光が存在する通常の明るい室内で製造することが可能で、且つ反射率が高く、表示面内の反射率が均一な光学素子及びその製造方法を提供すること。

【解決手段】 電極層を有する透明な2枚の基板間の(A)液晶材料と(B)重合性化合物とを含有する重合性組成物が重合されたものからなり、液晶材料と重合性組成物の重合硬化物とが交互に繰り返す多層構造となり、且つ形成された層の液晶材料と重合硬化物の含有量が層により異なり、屈折率が周期的に変化する光学素子において、紫外線領域の光照射による重合性組成物の重合時に、重合性組成物を透過した光の重合性組成物と透明性電極間界面での反射光の強度と透明性電極と透明性基板間界面での反射光の強度の和が40W/m²以下である光学素子、及びその製造方法。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 電極層を有する透明な2枚の基板間の(A)液晶材料と(B)重合性化合物とを含有する重合性組成物が重合されたものからなり、液晶材料と重合性組成物の重合硬化物とが交互に繰り返す多層構造をとり、且つ形成された層の液晶材料と重合硬化物の含有量が層により異なり、屈折率が周期的に変化する光学素子において、紫外線領域の光照射による重合性組成物の重合時に、重合性組成物を透過した光の重合性組成物と透明性電極間界面での反射光の強度と透明性電極と透明性基板間界面での反射光の強度の和が $4.0\text{W}/\text{m}^2$ 以下である光学素子。

【請求項2】 重合性組成物が、更に(C)光重合開始剤を含有する重合性組成物である請求項1に記載の光学素子。

【請求項3】 透明性電極の厚さが $4.0\sim200\text{nm}$ である請求項1又は2に記載の光学素子。

【請求項4】 (A)液晶材料がトラン骨格又は末端にシアノ基を有する液晶を含有している請求項1~3のいずれか1つに記載の光学素子。

【請求項5】 光学素子が反射型光学素子である請求項1~4のいずれか1つに記載の光学素子。

【請求項6】 光学素子が透過型光学素子である請求項1~4のいずれか1つに記載の光学素子。

【請求項7】 主として液晶材料からなる層と主として重合硬化物からなる層との間隔を画素電極毎に変えた請求項1~6のいずれか1つに記載の光学素子。

【請求項8】 電極層を有する透明な2枚の基板間の(A)液晶材料と(B)重合性化合物とを含有する重合性組成物が重合されたものからなり、液晶材料と重合性組成物の重合硬化物とが交互に繰り返す多層構造をとり、且つ形成された層の液晶材料と重合硬化物の含有量が層により異なり、屈折率が周期的に変化する光学素子の製造において、紫外線領域の光照射による重合性組成物の重合時に、重合性組成物を透過した光の重合性組成物と透明性電極間界面での反射光の強度と透明性電極と透明性基板間界面での反射光の強度の和が $4.0\text{W}/\text{m}^2$ 以下になるよう、重合性組成物と透明性電極と透明性基板の屈折率、照射する紫外線領域の光の波長、透明性電極の厚さ、及び照射する紫外線領域の光の透明性セルへの入射角度を調整することを特徴とする光学素子の製造方法。

【請求項9】 透明性電極の厚さを $4.0\sim200\text{nm}$ とすることにより、重合性組成物透過後の光の重合性化合物と透明性電極間界面での反射光の強度と透明性電極と透明性基板間界面での反射光の強度の和を $4.0\text{W}/\text{m}^2$ 以下にする請求項8に記載の光学素子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、電場等を印加する

ことにより、紫外、可視、近赤外域の波長の光を選択的に透過、反射し、更に反射の度合を可逆的に制御する、光学フィルター、液晶表示素子、液晶調光素子等への利用が可能な光学素子又は光学表示素子、及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来、紫外、可視、近赤外域の波長の光を選択的に透過、反射しうる光学素子及び光学表示素子として、金属等の薄膜をガラス上に蒸着したものや、ホログラムを利用した表示素子として銀塩や感光性材料に干渉光を記録したものが知られおり、赤外線カットフィルター等に利用され、更にヘッドアップディスプレイやハイマウントトップランプ、立体3次元表示等に使用が検討されている。

【0003】 しかしながら、金属等の薄膜をガラス上に蒸着したものや、ホログラムを利用した、体積ホログラム光学素子や表示素子は、特定の波長の透過や反射の度合が、常に一定であり、更に、これらの反射度合や反射の有無を可逆的に制御できるものが望まれている。

【0004】 一方、光硬化性の未硬化物と液晶材料を含む混合物に干渉光を照射し、光硬化物を硬化させ、液晶材料と硬化物による屈折率が交互に周期的に変化する層構造を有し、これに電界を印加することにより液晶材料の屈折率を変化させ、反射度合や反射の有無を可逆的に制御することが出来る光学素子等が提案されている(例えば、特開平4-355424号公報等)。

【0005】 しかしながら、従来は、これらの製造には光源に可視光領域の光を用いているため、光硬化性の未硬化物と液晶材料を含む混合物に増感色素を添加して使用しなければならず、増感色素による着色が起こり、反射光の色純度が低下する問題点がある。更に可視光領域の波長の光を用いて、光硬化性の未硬化物を重合するため、可視光が存在する通常の明るい室内で作業を行うと、干渉光を照射する前に重合が開始するため、作業を暗室等で行わなければならず、作業性が悪い等の問題点を有している。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 本発明が解決しようとする課題は、電界を印加することにより、反射度合や反射の有無を可逆的に制御することができ、可視光が存在する通常の明るい室内で製造することが可能で、且つ反射率が高く、表示面内の反射率が均一な光学素子及びその製造方法を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、鋭意研究を重ねた結果、本発明を解決するに至った。即ち、本発明は、

(1) 電極層を有する透明な2枚の基板間の(A)液晶材料と(B)重合性化合物とを含有する重合性組成物が重合されたものからなり、液晶材料と重合性組成物の重

合硬化物とが交互に繰り返す多層構造をとり、且つ形成された層の液晶材料と重合硬化物の含有量が層により異なり、屈折率が周期的に変化する光学素子において、紫外線領域の光照射による重合性組成物の重合時に、重合性組成物を透過した光の重合性組成物と透明性電極間界面での反射光の強度と透明性電極と透明性基板間界面での反射光の強度の和が40W/m²以下である光学素子と、

【0008】(2) 重合性組成物が、更に(C)光重合開始剤を含有する重合性組成物である(1)に記載の光学素子と、

【0009】(3) 透明性電極の厚さが40～200nmである(1)又は(2)に記載の光学素子と、

【0010】(4) (A)液晶材料がトラン骨格又は末端にシアノ基を有する液晶を含有している上記の(1)～(3)のいずれか1つに記載の光学素子と、

【0011】(5)光学素子が反射型光学素子である(1)～(4)のいずれか1つに記載の光学素子と、

【0012】(6)光学素子が透過型光学素子である(1)～(4)のいずれか1つに記載の光学素子と、

【0013】(7)主として液晶材料からなる層と主として重合硬化物からなる層との間隔を画素電極毎に変えた(1)～(6)のいずれか1つに記載の光学素子と、

【0014】(8)電極層を有する透明な2枚の基板間の(A)液晶材料と(B)重合性化合物とを含有する重合性組成物が重合されたものからなり、液晶材料と重合性組成物の重合硬化物とが交互に繰り返す多層構造をとり、且つ形成された層の液晶材料と重合硬化物の含有量が層により異なり、屈折率が周期的に変化する光学素子の製造において、紫外線領域の光照射による重合性組成物の重合時に、重合性組成物を透過した光の重合性組成物と透明性電極間界面での反射光の強度と透明性電極と透明性基板間界面での反射光の強度の和が40W/m²以下になるよう、重合性組成物と透明性電極と透明性基板の屈折率、照射する紫外線領域の光の波長、透明性電極の厚さ、及び照射する紫外線領域の光の透明性セルへの入射角度を調整することを特徴とする光学素子の製造方法と、及び、

【0015】(9)透明性電極の厚さを40～200nmとすることにより、重合性組成物透過後の光の重合性化合物と透明性電極間界面での反射光の強度と透明性電極と透明性基板間界面での反射光の強度の和を40W/m²以下にする(8)に記載の光学素子の製造方法とを含むものである。

【0016】

【発明の実施の形態】図1に本発明により製造された反射型の光学素子の断面の一例を示す。図1において、1は透明性基板を示し、2は透明性電極を示し、3は液晶の含有量が多い層を示し、4は重合硬化物の含有量が多い層を示す。図2は、本発明により製造された透過型の

光学素子の断面の一例を示す。図2において、1は透明性基板を示し、2は透明性電極を示し、3は液晶の含有量が多い層を示し、4は重合硬化物の含有量が多い層を示す。

【0017】図3に本発明の反射型の光学素子の具体的な製造方法の一例を示す。図3において、2枚の電極付の透明性基板を用いてセルを形成し、そのセル内に、液晶材料と重合性化合物とを含有する重合性組成物を介在させる。紫外線領域の光などの可干渉性の光をビームエキスパンダーにより、光軸径を広げ、ビームスプリッターにより2分岐し、ミラーなどを用いて、重合性組成物に2方向から照射し、2つの光を干渉させ、干渉光を生じさせ、この干渉光を照射する。

【0018】干渉光の明るい部分は、優先的に重合性組成物中の重合性化合物の重合が進行し、それにより干渉光の明るい部分の液晶材料の溶解性が減少し、液晶材料は干渉光の明るい部分から排出され重合硬化物の含有量が多い層を形成する。一方、干渉光の暗い部分は、重合性化合物の重合が進行せず、更に干渉光の明るい部分から排出された液晶材料が加わり、液晶材料の含有量が多い層を形成する。これにより、図1中の3の液晶材料の含有量が多い層と4の重合硬化物の含有量が多い層の、屈折率が交互に周期的に変化した多層構造が形成された光学素子を得ることが出来る。

【0019】図4は、図3の9透明性セルの拡大図であり、更に図4は重合性組成物を透過した後の光の重合性組成物と透明性電極間界面での反射光、及び透明性電極と透明性基板間界面での反射光の強度が低い場合の光の光路を示す模式図である。図4において、12のレーザー光(紫外線領域の光)は、10のプリズム、1透明性基板及び2透明性電極を透過し、透明性セルの他方からの13のレーザー光と干渉し14の干渉縞を生じる。

【0020】この干渉光を透明性セル内の11の液晶材料と重合性化合物を含む重合性組成物に照射し液晶材料の含有量が多い層と重合硬化物の含有量が多い層との屈折率が交互に周期的に変化する多層構造が形成された光学素子を得ることが出来る。なお12、13のレーザー光の内、干渉光に使用されなかった光15、16は2透明性電極、1透明性基板及び10のプリズムを透過する。

【0021】図5は、図3の9透明性セルの拡大図であり、更に図5は、重合性化合物の重合時の紫外線領域の光の波長と入射角による、重合性化合物の透過後の光の重合性化合物と透明性電極の界面の反射光の強度及び透明性電極と透明性基板の界面の反射光の強度が高い場合を示した。

【0022】図5において、12のレーザー光は、10のプリズム、1透明性基板及び2透明性電極を透過し、透明性セルの他方からの13のレーザー光と干渉し、14の干渉縞を生じる。この干渉光を透明性セル内の11

の液晶材料と重合性化合物の混合物に照射しする。

【0023】しかしながら、12、13のレーザー光の内、干渉光に使用されなかった光は15、16に2透明性電極、1透明性基板及び10のプリズムを通って透過するもの、17、18に透明性電極や透明性基板で反射し、再度11の重合性組成物に入射するもの等がある。この為、11の重合性組成物中で12、13、17、18等の光により、干渉縞の明暗の間隔が異なる干渉光が色々な方向に生じる。

【0024】重合性組成物を透過した後の光の重合性組成物と透明性電極間界面での反射光の強度及び透明性電極と透明性基板間界面での反射光の強度が高い場合は、目的とする液晶材料含有量が多い層と重合硬化物の含有量が多い層の屈折率が交互に周期的に変化する多層構造以外に多種の層構造が形成され、表示面内の反射率が不均一となり、目的とする反射光の反射率が大きく低下すると共に、目的とする波長以外の反射光が形成される為、良好な光学素子の製造が困難となる。

【0025】(A) 液晶材料と(B) 重合性化合物を含有する重合性組成物を透過した紫外線領域の光の重合性組成物と透明性電極間界面での反射光強度及び透明性電極と透明性基板界面での反射光強度の和は、重合性組成物と透明性電極と透明性基板の各々の屈折率、透明性電極の厚さ、照射する紫外線領域の光の波長、及び照射する紫外線領域の光の透明性セルへの入射角度により左右される。

【0026】重合性組成物を透過した紫外線領域の光の重合性組成物と透明性電極間界面での反射光強度及び透明性電極と透明性基板界面での反射光強度の和は、低ければ低いほど好ましい。この反射光を低減させる為には、重合性組成物、透明性電極、透明性基板の屈折率を一致させる方法や透明性電極の厚さを制御する方法等が挙げられる。

【0027】しかし、重合性組成物、透明性電極、透明性基板の屈折率を一致させる方法は、透明性電極のITO(酸化インジウム-酸化錫)の屈折率が、1.9～2.1であり、(A)液晶材料と(B)重合性化合物を含有する重合性組成物の屈折率が通常、1.5～1.7であり、透明性基板の屈折率が1.4～1.6であるため、重合性組成物、透明性電極、透明性基板の屈折率を一致させることは一般には困難である。

【0028】無論、可能な限り、重合性組成物、透明性電極、透明性基板の屈折率を一致させることや、照射する紫外線領域の光の波長、及び照射する紫外線領域の光の透明性セルへの入射角度を適正に調整することは、目的反射光の反射率を大きくし目的波長以外の反射光の反射光強度の和を小さくし、良好な光学素子を製造する上で有用である。重合性組成物を透過した紫外線領域の光の重合性組成物と透明性電極間界面での反射光強度と透明性電極と透明性基板界面での反射光強度の和は40W

10

20

30

40

50

/m²以下であることが好ましく、更に好ましくは20W/m²以下である。

【0029】紫外線領域の光照射による重合性組成物の重合時に、重合性組成物を透過した紫外線領域の光の重合性組成物と透明性電極間界面での反射光強度と透明性電極と透明性基板間界面での反射光の強度の和が40W/m²以下になるように、重合性組成物と透明性電極と透明性基板の屈折率、照射する紫外線領域の光の波長、透明性電極の厚さ、及び照射する紫外線領域の光の透明性セルへの入射角度を調整することが重要である。

【0030】例えば、株式会社ジオマテックのシュミレーション・ソフトを用いて、重合性組成物と透明性電極と透明性基板の各屈折率、透明性電極の厚さ及び照射光の入射角度を入力することにより、重合性組成物を透過した紫外線領域の光の重合性組成物と透明性電極間界面での反射光強度と透明性電極と透明性基板界面での反射強度の和が求まる。従って、該シュミレーション・ソフトを用いて、特定の重合性組成物と透明性電極と透明性基板の各屈折率及び照射光の入射角条件で、反射光の強度の和が40W/m²以下にする為に必要な透明性電極の厚さを逆算することができる。

【0031】紫外線領域の光の重合性組成物と透明性電極間界面での反射光強度及び透明性電極と透明性基板界面での反射光強度が低減するための透明性電極の厚さは、重合性組成物と透明性電極と透明性基板の屈折率、照射する紫外線領域の光の波長、及び照射する紫外線領域の光の透明性セルへの入射角度により求められるが、通常、40～200nmが好ましく、60～170nmがより好ましい。

【0032】本発明における、液晶材料と重合硬化物の交互に繰り返す多層構造は、電極層を有する透明な基板に対して、平行であってもよく、特定の角度で傾斜していてもよい。液晶材料と重合硬化物の交互に繰り返す多層構造が、電極層を有する透明な基板面に対して、平行に近い場合、反射型の光学素子となり、垂直に近い場合、透過型の光学素子となる。

【0033】反射型の光学素子の場合、光学素子へ入射した光のうち、特定の波長や、波長域の光のみを反射し、その他の入射した光はほとんど透過する。透過型の光学素子の場合、光学素子へ入射した光は、分光されて透過及び反射する。

【0034】図1及び図2中の3の液晶材料の含有量が多い層は、液晶材料がポリマーに覆われ、独立して存在するドロップレット状態を含んだ構造、又は液晶材料が連通した構造を示す。液晶材料がポリマーに覆われ、独立して存在するドロップレット状態を含んだ構造とは、液晶材料がポリマーに覆われ、独立してドロップレット状態で存在する構造、又は液晶材料がポリマーに覆われ、独立してドロップレット状態で存在する構造と、液晶材料がある程度、連通して存在する構造が混在する構

造を表す。

【0035】重合性化合物の重合速度や組成物中の液晶材料の比率により、3の液晶の含有量が多い層は、液晶材料がポリマーに覆われ、独立して存在するドロップレット状態を含んだ構造を示したり、液晶材料が連通した構造を示したりする。液晶材料がポリマーに覆われ、独立して存在するドロップレット状態を含んだ構造の場合、液晶材料のドロップレット状態の割合が多いほど、光学素子の駆動電圧は高くなる傾向を示す。そのため液晶材料のドロップレット状態が少ない構造ほど駆動電圧は低くなるため好ましい。

【0036】液晶材料の含有量が多い層の屈折率は、重合硬化物の含有量が多い層の屈折率より高くなる。このような層の多層構造の二つの屈折率の差により、式(1)で示すプラグ回折が生じ光学素子に入射した光の内、特定波長の光を反射する。

【0037】式(1)

$$2d \sin\theta = n \lambda$$

(式中、dは液晶材料の含有量が多い層と重合硬化物の含有量が多い層の中心間の間隔、θはプラグ角、λは反射光の波長、nは次数を表す)

【0038】反射される光の波長は、式(1)で示すプラグの式により、液晶の含有量が多い層と重合硬化物の含有量が多い層の中心間の間隔により決定される。特定の波長の光のみ反射させたい場合、光学素子中に形成される液晶の含有量が多い層と重合硬化物の含有量が多い層の中心間の間隔を一定にすれば、特定の波長だけを反射することが可能となる。また、ある波長域の光を反射する場合は、その波長域の光が、回折を起こす様に、液晶材料の含有量が多い層と重合硬化物の含有量が多い層の層間隔を形成すればよい。

【0039】本発明の反射型光学素子による特定波長の反射率は、液晶材料の含有量が多い層と重合硬化物の含有量が多い層の屈折率の差と、その層構造の繰り返し回数、言い換えると多層構造全体の厚さにより決定され、多層構造全体の厚さが厚いほど、反射率は大きくなる。

【0040】また液晶材料の含有量が多い層と重合硬化物の含有量が多い層の屈折率の差が大きいほど、反射率は高くなるため、液晶の含有量が多い層と重合硬化物の含有量が多い層の屈折率の差を大きくすることが望ましい。そのため、液晶材料の含有量が多い層と重合硬化物の含有量が多い層による多層構造の厚さは、その屈折率の差が大きければ薄くし、屈折率の差が小さければ厚くすれば同様な反射率が得られる。

【0041】しかしながら、反射率を電圧等により、可逆的に変化させる場合、多層構造全体の厚さが厚いと、駆動電圧は高くなる。そのため、液晶の含有量が多い層と重合硬化物の含有量が多い層の屈折率の差を大きくして、厚さを薄くした方が好ましく、多層構造全体の厚さは、2~50 μmが好ましい。

10

【0042】反射度合や反射の有無を可逆的に制御するには、素子に電界や磁界等を印加し素子中の液晶の屈折率を変化させ、図1又は図2における3の液晶材料の含有量が多い層と4の重合硬化物の含有量が多い層の屈折率の差を連続的に変化させることにより可能となる。

【0043】電圧印加時は、液晶材料が電界方向に配向し、液晶材料の含有量が多い層の屈折率と重合硬化物の含有量が多い層の屈折率の差は減少するため、反射率が減少する。印加する電圧を制御することにより、特定波長の反射率を連続的に制御することが可能である。

【0044】反射型の素子の場合、液晶材料の含有量が多い層と重合硬化物の含有量が多い層の間隔を一定とし、各画素毎に電極を形成することにより、単色の文字や絵を表示することが可能となる。また、各画素電極毎に液晶材料の含有量が多い層と重合硬化物の含有量が多い層を、RGBの3色に対応する反射光を生じさせる間に形成することにより、カラーフィルター等を用いないで、カラー表示を行うことが可能となる。

20

【0045】各画素電極毎に液晶材料の含有量が多い層と重合硬化物の含有量が多い層を、RGBの3色に対応する反射光を生じさせる間に形成する方法として、例えば、電極層を有する透明な2枚の基板間に液晶材料と重合性化合物と、必要に応じて光重合開始剤とを介在させ、RGBの3色の内、緑と青の2色の部分に遮光マスクを形成し、赤の部分のみに、赤の反射を生じさせる層間隔となる干渉光を照射する。次に緑の部分の遮光マスクを取り除き、緑の反射を生じさせる層間隔となる干渉光を照射する。最後に、青の部分の遮光マスクを取り除き、青の反射を生じさせる層間隔となる干渉光を照射する。

30

【0046】本発明の光学素子は、従来の樹脂による体積ホログラム光学素子に比べて、液晶材料と重合硬化物からなるため、層間の屈折率差を大きくすることができます、回折効率が高い光学素子となる。また、本発明の製造方法は、通常の体積ホログラムに用いられるような特殊な材料を必要としなく、硬化後、特定の材料を除去したり、国際公開91-10926号のように他の材料を含浸させたりする必要がないので、生産性が良い。

40

【0047】本発明で使用する基板は、堅固な材料、例えば、ガラス等であっても良く、柔軟性を有する材料、例えば、プラスチックフィルムの如きものであっても良い。2枚の基板は、対向して適当な間隔を隔て得るものである。また、それらは透明性を有し、その2枚の間に挟持される多層構造を外界から視覚させるものでなければならない。但し、完全な透明性を必須とするものではない。

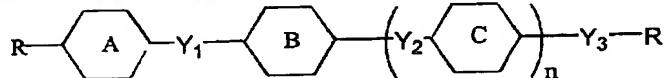
50

【0048】この基板には、目的に応じて透明な電極が、その全面又は部分的に配置されても良い。また、画素電極毎に薄膜トランジスタ(TFT)、薄膜ダイオード、金属絶縁体金属非線形抵抗素子(MIM)等の能動

素子を設けたアクティブマトリクス基板を用いてもよい。

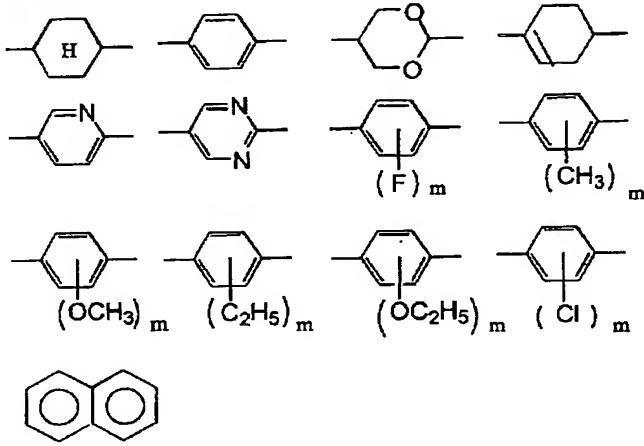
【0049】液晶と重合硬化物からなる多層構造の全体の厚さを制御するために、2枚の基板間には、通常周知の液晶デバイスと同様に、間隔保持用のスペーサーを介在させてよい。スペーサーは、液晶材料及び重合硬化物を含有する溶液に混合しても良く、基板上に塗布しても良い。これらのスペーサーとしては、例えば、マイラー、アルミナ、ロッドタイプのガラスファイバー、ガラスピース、ポリマービーズ等種々の液晶セル用のものが特に制限なく使用できる。

【0050】本発明で使用する(A)液晶材料は、単一の液晶性化合物であることを要しないのは勿論で、液晶材料の特性、即ち、等方性液体と液晶の相転移温度、融点、粘度、 Δn 、 $\Delta \epsilon$ 及び重合性化合物等との溶解性等を改善することを目的として、2種以上の液晶化合物であっても良く、適宜選択、配合して用いることができ、通常この技術分野で液晶材料として認識されるものである。



【0054】(式中、環A、B及びCは、それぞれ独立に、化2に示すいずれかの環を表し、

※【0055】
※【化2】



【0056】nは0～2の整数、mは1～4の整数、Y₁及びY₂は、それぞれ独立に、単結合、-CH₂CH₂、-CH₂O-、-COO-、-OCO-、-C≡C-、-CH=CH-、-CF=CF-、-(-CH₂)₂、-CH₂CH₂CH₂O-、又は-CH₂=CHCH₂-を表し、Y₃は、単結合、-COO-、又は-OCO-を表し、Rは独立的に水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、炭素原子数1～20のアルキル基、アルコキシ基、アルケニル基、アルケニルオキシ基、フルオロアルキル基、フルオロアルコキシ基を表す。)で表される液晶化合物を用いることが出来る。中でも、とりわけトラン系液晶、シアノ系液晶を含む液晶材料を用いることが好ましい。

*れば良く、製作後の光学素子が、良好な特性を得られる液晶であれば良い。

【0051】本発明で使用する(A)液晶材料としては、ネマチック液晶、スマクチック液晶、コレステリック液晶等が好ましく、ネマチック液晶が特に好ましい。またその性能を改善するために、コレステリック液晶、カイラルネマチック液晶、カイラルスマクチック液晶等、カイラル化合物等が含まれても良い。

【0052】(A)液晶材料としては、安息香酸エステル系、シクロヘキサンカルボン酸エステル系、ビフェニル系、ターフェニル系、フェニルシクロヘキサン酸系、ビリミジン系、ビリジン系、ジオキサン系、シクロヘキサンシクロヘキサンエステル系、トラン系、アルケニル系、フルオロ系、シアノ系、ナフタレン系等の下記の一般式

【0053】

【化1】

【0057】本発明で使用する(B)重合性化合物は、例えば、エチル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、イソオクチル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレート、イソミリスチル(メタ)アクリレート、イソステアリル(メタ)アクリレート、メトキシエチル(メタ)アクリレート、エトキシエチル(メタ)アクリレート、メチルカルピトール(メタ)アクリレート、エチルカルピトール(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、

【0058】イソボロニル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、フェノキシ

(メタ) アクリレート、メトキシジプロピレングリコール (メタ) アクリレート、トリフルオロエチル (メタ) アクリレート、ジメチルアミノ (メタ) アクリレート、モルホリノエチル (メタ) アクリレート、ペルフルオロアルキル (メタ) アクリレート、ポリエチレングリコールジ (メタ) アクリレート、ポリプロピレングリコールジ (メタ) アクリレート、ポリブチレングリコールジ (メタ) アクリレート、脂肪族ジ (メタ) アクリレート、エピクロロヒドリン変性1, 6-ヘキサンジオールジ (メタ) アクリレート、ジシクロベンテニルジ (メタ) アクリレート、ビスフェノールAジ (メタ) アクリレート。

【0059】エピクロロヒドリン変性ビスフェノールAジ (メタ) アクリレート、エチレンオキサイド変性ビスフェノールAジ (メタ) アクリレート、ブロビレンオキサイド変性ビスフェノールAジ (メタ) アクリレート、ブチレンオキサイド変性ビスフェノールAジ (メタ) アクリレート、3, 3-ジメチロールベンタジ (メタ) アクリレート、3, 3-ジメチロールヘプタジ (メタ) アクリレート、カブロラクトン変性ジベンタエリスリトールヘキサ (メタ) アクリレート、ベンタエリスリトールトリ (メタ) アクリレート、ベンタエリスリトルテトラ (メタ) アクリレート、ジベンタエリスリトルテトラ (メタ) アクリレート、ジベンタエリスリトルヘキサ (メタ) アクリレートの如きアクリルエステルモノマー；

【0060】N, N-ジメチルアクリルアミド、N, N-ジメチルアミノプロビルアクリルアミドの如きアクリルアミド化合物、ウレタン (メタ) アクリレート、ポリエステル (メタ) アクリレート、エポキシ (メタ) アクリレート、オリゴエステルアクリレート、ヒドロキシビパリン酸エステルネオベンチルグリコールジ (メタ) アクリレート、カブロラクトン変性ヒドロキシビパリン酸エステルネオベンチルグリコールジ (メタ) アクリレート、トリメチロールプロパントリ (メタ) アクリレート、エチレンオキサイド変性トリメチロールプロパントリ (メタ) アクリレート、ブロビレンオキサイド変性トリメチロールプロパントリ (メタ) アクリレート、フッ素化アルキルジ (メタ) アクリレート、炭素数5～25のアルキル基を側鎖に有する (メタ) アクリレート等挙げられ。

【0061】更に、マレイミド化合物としては、脂肪族基によってマレイミド基が結合された化合物が好ましく、具体的には、N-ヘキシルマレイミドやN, N'-4, 9-ジオキサ-1, 12-ビスマレイミドドデカンのようなアルキル又はアルキルエーテルマレイミド、エチレングリコールビス (マレイミドアセテート)、ポリ (テトラメチレングリコール) ビス (マレイミドアセテート)、テトラ (エチレングリコール変性) ベンタエリスリトルテトラ (マレイミドアセテート) 等のマレイ

ミドカルボン酸 (ポリ) アルキレングリコールエステル、ビス (2-マレイミドエチル) カーボネート等のカーボネートマレイミド、イソホロンビスウレタンビス (N-エチルマレイミド) 等のウレタンマレイミド等が挙げられるが、特にこれらに限定されるものではない。

【0062】本発明で使用する (B) 重合性化合物の内、炭素数5～25のアルキル基を側鎖に有する (メタ) アクリレートは特に好ましく用いられる。ここで、炭素数5～25のアルキル基を側鎖に有する (メタ) アクリレートの主鎖構造は、通常のアクリレートとして用いられている構造であればよく、特に限定されない。また側鎖基の数は、炭素数5～25のアルキル基を側鎖に有する (メタ) アクリレート1分子に対して、一つでもよく、複数であってもよい。

【0063】炭素数5～25のアルキル基を側鎖に有する (メタ) アクリレートの1分子における官能基の数は2以上であればよく、特にその数を限定するものではないが、液晶材料、重合性化合物、光重合開始剤からなる重合性組成物の重合速度を速くする場合は、官能基の数を多くすればよく、製作後の光学素子が、良好な特性を得られる様、適時選択すればよい。

【0064】(B) 炭素数5～25のアルキル基を側鎖に有する (メタ) アクリレートを含む重合性化合物は、本発明の効果を損ねない範囲で、他の重合性化合物、例えばジ (メタ) アクリレート類を併用しても良く、更に公知慣用の单官能 (メタ) アクリレート類を含有することもできる。炭素数5～25のアルキル基を側鎖に有する (メタ) アクリレートを含む重合性化合物 (B) は、均一な溶液であってもよく、不均一であっても良いが、均一な溶液となるものが好ましい。また未硬化状態で液晶化合物と混合することが可能で、液晶化合物と混合した重合性組成物は均一溶液になるものが好ましい。

【0065】本発明で使用する (C) 光重合開始剤としては、例えば、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン (メルク社製「ダロキュア1173」)、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン (チバ・ガイギー社製「イルガキュア184」)、1-(4-イソプロビルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン (メルク社製「ダロキュア1116」)、ベンジルジメチルケタール (チバ・ガイギー社製「イルガキュア651」)、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルホリノプロパン-1 (チバ・ガイギー社製「イルガキュア907」)、

【0066】2, 4-ジエチルチオキサントン (日本化薬社製「カヤキュアDETX」) とp-ジメチルアミノ安息香酸エチル (日本化薬社製「カヤキュアEPA」)との混合物、イソプロビルチオキサントン (ワードブレキンソツブ社製「カントキュー-ITX」) とp-ジメチルアミノ安息香酸エチルとの混合物等が挙げられる。

【0067】重合性組成物中の(A)液晶材料の使用割合は、増加すると、駆動電圧が低下する傾向を示すが、液晶材料の割合が増えすぎると、重合性化合物の重合速度が遅くなり、液晶材料と重合性化合物による多層構造が形成され難くなる。そのため、液晶材料、重合性化合物、光重合開始剤の種類や割合は、液晶材料、重合性化合物、光重合開始剤の種類や割合による製作後の光学素子の特性が良好になる様、適時選択する。

【0068】本発明において使用する紫外線領域の光とは、波長が50～400nmの波長域の光を言う。紫外線領域の光の光源としては、特に制限されないが、干渉縞の形成が可能であり、重合性組成物が重合できればよく、時間的、空間的にコヒーレントな光が好ましい。中でもレーザー光は、波長安定性や高出力なため、より好ましい。

【0069】用いられるレーザーの種類としては、アルゴンレーザー、クリプトンレーザー、ヘリウムカドミウムレーザー等が挙げられ、更に他のレーザーの高次高調波を用いても良い。光の照射強度及び照射量は、用いる重合性化合物の反応性及び光重合開始剤の種類、濃度によって左右される。そのため、適時最適な照射強度及び照射量を選択すればよい。

【0070】

【実施例】以下に本発明の実施例を示し、本発明を詳細に説明する。しかしながら、本発明は、もとよりこれら実施例に限定されるものではない。また、以下の実施例において、特に断りのない限り、「%」は「重量%」を表わし、評価特性の各々は以下の記号及び内容を意味する。

【0071】紫外線強度は、ウシオ電機社製ユニメータ「UIT-101」と受光素子「UVD-365PD」を用いて測定した。反射率の測定は、スペクトロメーターU-3500（日立製作所社製）を用いて、試料の透過率を測定し、反射による透過率の減少を反射率とした。

【0072】R_{OFF}：電圧無印加時の反射率（%）、V_{r90}：R_{OFF}を100%とし、電圧を印加し反射率の減少が飽和したときの反射率を0%とした時の反射率が10%となる印加電圧（V_{rms}）、λ：反射光の中心波長（nm）

【0073】（実施例1）露光用光源をアルゴンレーザー（波長363.8nm、強度約800W/m²）とし、透明性基板への入射角を45度とし、透明性電極の膜厚を105nmとし、重合性組成物を透過した後の光の重合性組成物と透明性電極界面での反射光の強度、及び透明性電極と透明性基板界面での反射光の強度の合計を株式会社ジオマテックのシュミレーション結果を用いて、計算により求めると約6.4W/m²であった。

【0074】シアノ系液晶 R0571（大日本インキ化学工業社製）40%、ポリエチレングリコールジアク

リレート NKエステルA600（新中村化学社製）50%、及び重合開始剤として「C101」（東亞合成社製）10%からなる、重合性組成物を、膜厚が105nmの透明性電極付きガラスセル（セル厚約11μm）間に注入し、基板全体を約25°Cに保持した。

【0075】露光用光源として、アルゴンレーザー（波長363.8nm、紫外線強度約800W/m²）を用い、ビームエキスパンダーで光軸径が約10mmの平行光線とし、ビームスプリッターを用いて2つの光束にした後、2方向からガラスセル中の重合組成物に照射することにより、干渉光を300秒間照射し、光学素子を得た。なお、上記作業は、すべて明るい室内で行った。この光学素子の反射率は、R_{OFF}=45（%）、λ=460(nm)であり、更に表示面内の反射率は、均一であった。

【0076】（実施例2）トラン骨格を有する液晶材料（大日本インキ化学工業社製）56%、主鎖骨格がECH変性1,6-ヘキサンジオールジアクリレート、側鎖基の数が2、側鎖基のアルキルの数が11のアクリレート（大日本インキ化学工業合成品）32%、及び重合開始剤として「C101」（東亞合成社製）12%からなる、重合性組成物を実施例1と同様の膜厚が約105nmの透明性電極付きガラスセル（セル厚約11μm）間に注入し、基板全体を約25°Cに保持した。

【0077】露光用光源として、アルゴンレーザー（波長363.8nm、紫外線強度約800W/m²）を用い、ビームエキスパンダーで光軸径が約10mmの平行光線とし、ビームスプリッターを用いて2つの光束にした後、2方向からガラスセル中の重合組成物に照射することにより、干渉光を300秒間照射し、光学素子を得た。上記作業は、すべて明るい室内で行った。この光学素子の諸特性を測定した結果、R_{OFF}=21（%）、V_{r90}=24V_{rms}、λ=460(nm)であり、更に表示面内の反射率は、均一であった。

【0078】（比較例1）露光用光源をアルゴンレーザー（波長363.8nm、強度約800W/m²）とし、透明性基板への入射角を45度とし、透明性電極の膜厚を20nmとし、重合性化合物を透過した後の光の重合性化合物と透明性電極の界面の反射光の強度、及び透明性電極と透明性基板の界面の反射光の強度の合計を株式会社ジオマテックのシュミレーション結果を用いて、計算により求めると約56W/m²であった。

【0079】実施例1と同様の重合性組成物を、膜厚が約20nmの透明性電極付きガラスセル（セル厚約11μm）間に注入し、基板全体を約25°Cに保持した。露光用光源として、アルゴンレーザー（波長363.8nm、紫外線強度約800W/m²）を用い、ビームエキスパンダーで光軸径が約10mmの平行光線とし、ビームスプリッターを用いて2つの光束にした後、2方向からガラスセル中の重合組成物に照射することにより、干

涉光を300秒間照射し、光学素子を得た。上記作業は、すべて明るい室内で行った。

【0080】この光学素子は、R_{OFF}=5(%)、λ=460(nm)とR_{OFF}=1(%)、λ=400(nm)とR_{OFF}=5(%)、λ=750(nm)の3つの反射光が生じ、更に表示面内の反射率は、不均一であった。

【0081】

【発明の効果】本発明は、電界を印加することにより、反射度合や反射の有無を可逆的に制御することができ、可視光が存在する通常の明るい室内で製造することができる、且つ反射率が高く、表示面内の反射率が均一な光学素子及びその製造方法を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の反射型の光学素子の断面図の模式図である。

【図2】 本発明の透過型の光学素子の断面図の模式図である。

【図3】 本発明の反射型の光学素子の製造における光照射方法の一例を示す模式図である。

【図4】 図3の9透明性セルの拡大図であり、重合性組成物を透過した後の光の重合性組成物と透明性電極間界面での反射光、及び透明性電極と透明性基板間界面での反射光の強度が低い場合の光の光路を示す模式図である。

* 【図5】 図3の9透明性セルの拡大図であり、重合性組成物を透過した後の光の重合性組成物と透明性電極間界面での反射光、及び透明性電極と透明性基板間界面での反射光の強度が高い場合の光の光路を示す模式図である。

【符号の説明】

1：透明性基板

2：透明性電極

3：液晶材料の含有量が多い層

4：重合硬化物の含有量が多い層

5：Arレーザー

6：ビームエキスパンダー

7：ビームスプリッター

8：ミラー

9：透明性セル

10：プリズム

11：液晶材料と重合性化合物からなる重合性組成物

12、13：10プリズム、1透明性基板及び2透明性電極を透過した入射レーザー光

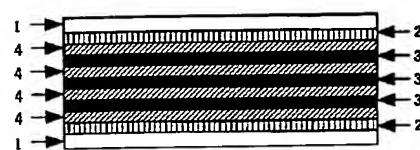
14：干渉縫

15、16：2透明性電極、1透明性基板及び10プリズムを通って透過するレーザー光

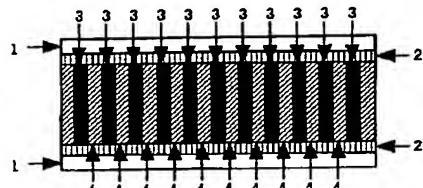
17、18：透明性電極や透明性基板で反射し、再度11の重合性組成物に入射するレーザー光

*

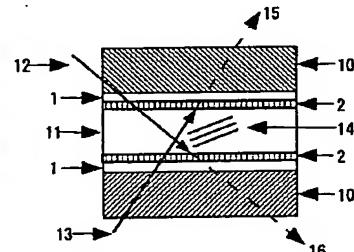
【図1】



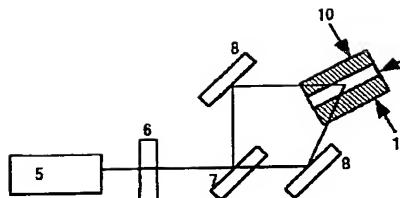
【図2】



【図4】



【図3】



【図5】

